

氧化银、银和氧化亚铜微纳颗粒的形貌和尺寸控制

武慧芳

指导教师 谢兆雄教授

厦门大学

厦门大学博硕士论文摘要库

学校编码:10384

分类号_____密级_____

学号: 200425111

UDC _____

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

氧化银、银、氧化亚铜微纳米颗粒的形貌
和尺寸控制

Morphology and size control of silver oxide, silver and
cuprous oxide micro-/nano- particles

武慧芳

指导教师姓名: 谢兆雄 教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2007 年 5 月

论文答辩日期: 2007 年 6 月

学位授予日期: 2007 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2007 年 5 月



Morphology and size control of silver oxide, silver and cuprous oxide micro-/nano- particles

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment
of the Requirements for the Degree of master of science

By

Hui-Fang Wu

Supervised by

Prof. Zhao-Xiong Xie

Department of Chemistry

Xiamen University

May, 2007

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文,是本人在导师指导下独立完成的研究成果。
本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果,均在文中以
明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

目 录

摘要	I
Abstract	II
第一章 绪 论	1
§1.1 纳米材料的基本概念、性质和发展趋势	1
§1.2 晶体生长和微纳米材料的形状、尺寸控制	3
1.2.1 晶体生长理论的发展	3
1.2.2 微纳米材料的形状和尺寸控制	4
1.2.3 化学沉淀法制备微纳米材料	6
§1.3 本论文的选题背景和主要研究工作	7
参考文献	7
第二章 氧化银微纳米材料的制备和机理研究	12
§2.1 前言	12
§2.2 氧化银微纳米八面体，削角八面体，立方体的合成和表征	13
2.2.1 反应路线设计	13
2.2.2 操作步骤	14
2.2.3 产物的结构和表征	15
i 反应物浓度对氧化银颗粒形貌和尺寸的影响	16
ii 反应物比例对氧化银颗粒的影响	22
iii 氢氧化钠的浓度对氧化银颗粒的影响	25
iv 温度对氧化银颗粒形貌的影响	31
v 表面活性剂对氧化银颗粒的影响	37
本章小结	40
参考文献	41
第三章 氧化亚铜微纳米颗粒的形貌和尺寸控制	43
§3.1 前言	43
§3.2 氧化亚铜微纳米颗粒的合成及其表征	44

3.3.1 反应路线设计	44
3.3.2 操作步骤	44
3.3.3 产物的结构和表征及其机理探讨	45
i PVP 的浓度对产物形貌的影响	45
ii 反应物浓度对产物尺寸的影响	49
iii 微量氯离子对产物形貌的影响	51
iv 氧化亚铜颜色的初步研究	56
本章小结	61
参考文献	61
第四章 银纳米颗粒的制备及机理研究	65
§4.1 前言	65
§4.2 银纳米片，多重孪晶的合成和表征	66
4.2.1 反应路线设计	66
4.2.2 操作步骤	66
4.2.3 产物的结构与表征	68
本章小结	72
参考文献	72
致谢	75

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter I Introduction	1
1.1 Basic conception and properties of nanomaterials.....	1
1.2 Controlling the size and shape of nanomaterials.....	3
1.2.1 the developing of crystal growth theory.....	3
1.2.2 the morphology and size control of micro-/nano-particles.....	4
1.3 Background and objectives of this dissertation.....	6
References.....	7
Chapter II preparation and mechanism study of silver oxide micro-/nanostructures.....	12
2.1 Introduction.....	12
2.2 preparation and characterization of silver oxide octahedron and other morphologies.....	13
2.2.1. the design of reaction route.....	13
2.2.2. operation steps.....	14
2.2.3. the structures and characterization of products.....	15
i the size and shape evolution of silver oxide particles when the reactant concentration change.....	16
ii the evolution of silver oxide particles when the reactant proportion change.....	22
iii the evolution of silver oxide particles when the temperature change.....	25
iv the evolution of silver oxide particles when sodium hydroxide's concentration change.....	31

v the evolution of silver oxide particles when PVP or CTAB added.....	37
Conclusions.....	40
References.....	41
Chapter III preparation and mechanism study of cuprous oxide micro-/nanostructures.....	43
3.1 Introduction.....	43
3.2 preparation and characterization of cuprous oxide octahedron and other morphologies.....	44
3.2.1. the design of reaction route.....	44
3.2.2. operation steps.....	44
3.2.3. the structures and characterization of products.....	45
i the shape evolution of cuprous oxide particles when the concentration of PVP change.....	45
ii the size evolution of cuprous oxide particles when the reactant concentration change.....	49
iii the shape evolution of cuprous oxide particles when Cl^- was added.....	51
iv the colour of cuprous oxide.....	56
Conclusions.....	61
References.....	61
Chapter IV preparation and mechanism study of silver micro-/nanostructures.....	65
4.1 Introduction.....	65
4.2 preparation and characterization of cuprous oxide octahedron and other morphologies.....	66
4.2.1. the design of reaction route.....	66
4.2.2. operation steps.....	66

4.2.3. the structures and characterization of products	68
Conclusions	72
References	72
Acknowledgements	75

厦门大学博硕士论文摘要库

摘要

各向异性是单晶的一个基本性质，不同的表面具有不同的原子密度，展现出不同的性质，因此对于同一种材料，控制其形貌和裸露表面可调控它的某些物理化学性质。对于纳米材料，不仅形貌对纳米材料的性质有影响，尺寸及尺寸的分布对纳米材料的性质也有影响。例如，与大块材料相比，SiC 纳米材料的吸收光谱存在“蓝移”现象，而 NiO 纳米材料与大块材料相比吸收光谱存在“红移”现象。但是如果颗粒的尺寸不是单分散的，就很难对纳米材料的性质作定性分析，因此调控纳米材料的形状和尺寸及尺寸分布具有重要意义。

本论文正是基于晶体生长的基本原理，以调控微纳米颗粒的尺寸和合成不同裸露晶面的晶体为目标，制备了一些重要的半导体材料和金属材料，并就其机理进行探索。此主要包括以下几个方面的内容：

一、采用液相沉淀法，利用银氨溶液和氢氧化钠溶液合成了不同形貌、不同尺寸的氧化银微纳米材料，并对其进行了 XRD、SEM、HRTEM、紫外-可见-近红外光谱表征，同时分析了反应物比例、反应物浓度、反应温度及反应时间对氧化银颗粒形貌和尺寸的影响，并且考察了十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）、聚乙烯吡咯啉酮（PVP）两种表面活性剂对氧化银颗粒的影响，并对其形成机理进行了初步探讨。实验表明，随着反应物浓度的降低，氧化银颗粒的形貌由八面体、削角八面体过渡到立方体；并且随着浓度的降低，氧化银颗粒的尺寸逐渐减小。随着氢氧化钠浓度的增加，氧化银八面体、削角八面体和立方体变成了以八面体、削角八面体和立方体为框架的花状结构。随着反应温度的升高和静置时间的延长，氧化银十八面体转化为十二面体；分析表明，氧化银十八面体是动力学稳定的结构而十二面体是热力学稳定的结构，动力学稳定的形貌可以通过反应时间的延长和反应温度的升高变成热力学稳定的形貌。

二、在常温条件下，以硝酸铜为原料，以聚乙烯吡咯啉酮（PVP）为表面活性剂，利用硼氢化钾的还原作用，设计合成了重要的半导体氧化亚铜微纳米材料，对其进行了 XRD、SEM、HRTEM 的表征；对其形状变化和尺寸控制的机理进行了初步探讨；并考察了微量氯离子对氧化亚铜颗粒形貌的影响，对其生长机理进行了探索，初步考察了氧化亚铜颗粒不同颜色间的差别。

三、用液相沉淀法，采用银氨溶液和聚乙烯吡咯啉酮（PVP）溶液制备了银纳米片和银多重孪晶，并对其进行了 XRD、SEM、HRTEM 表征，同时考察了反应温度对银形貌的影响，常温下得到有尾巴的片，从片的高分辨图中得到了 $1/3 \{422\}$ 晶格相，说明 $1/3 \{422\}$ 衍射点的出现是由于层错引起的；在温度升高时得到银多重孪晶，说明多重孪晶是热力学稳定的，而片是动力学稳定的，并对其形成机理进行了探索。

关键词：微纳米材料；晶体生长；形状控制；尺寸控制

Abstract

Anisotropy is one of the most basic properties of crystals. Different crystal surfaces or directions may exhibit different physical and chemical properties. Furthermore, the properties of materials in nano-scale could depend on their sizes and be very different from those of their corresponding bulk ones. Therefore, the controllable preparation of nanocrystals with different exposed surfaces and size is very important and challenging.

This thesis aimed to the synthesis of some important semiconductor and metallic materials based on the crystal growth theory, and explored the nature and mechanism of the growth of these materials. The major results can be summarized as follows:

1. Ag_2O micro-/nano-particles were successfully prepared by using silver nitrate, ammonia and sodium hydroxide as raw materials under a solution synthesis. The structures, shapes and sizes of the Ag_2O were characterized systematically by using XRD, SEM, TEM, etc. The shapes were tuned from octahedron to truncated octahedron and then to cube by decreasing the reaction concentration, the size of silver oxide particles were found to decrease accordingly. Furthermore, complicated polyhedron-based branching particles can be controlled by changing the concentration of sodium hydroxide. A preliminary mechanism based on the anion coordination polyhedra were proposed to explain the morphologic changes of the Ag_2O nanostructures.

2. Cuprous oxide micro- and nano-crystals were successfully prepared by reducing copper nitrate with potassium borohydride(KBH_4) using poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) as the surface regulator. The structures, shapes and sizes of the Cu_2O micro- and nano-particles were characterized systematically by using XRD, SEM, TEM, HRTEM etc. The shapes of cuprous oxide particles were modified with the concentration of PVP. Furthermore, it is found that the size of cuprous oxide particles can be easily decreased by simply reducing the concentration of reactant.

3. Silver nanoplates and silver multiple twinned particles (MTPS) were prepared by reducing silver nitrate with poly(vinyl pyrrolidone) (PVP). It is found that the silver nanoplates were formed at the room temperature. By analyzing the selected area electron diffraction(SAED) pattern, we concluded that the silver plates are in fact imperfect crystals, where exists a lot stacking fault. When the reaction temperature increased, the silver nanostructures were found to change to MTPS, which can be explained as that the stacking faults decrease with the increase of the reaction temperature.

Key Words: Micro/nanomaterials; Crystal Growth; Shape Control; Size Control

第一章 绪论

摘要：本章简要回顾了微纳米材料的基本概念，性质以及发展状况，并对晶体生长理论的发展作了简要阐述，简单介绍了几种晶体生长模式，着重介绍了负离子配位多面体理论。最后提出所选课题的背景、意义及研究内容。

引言：

自 20 世纪 80 年代纳米科技的出现，不仅使人们对物质世界有了更深的认识，而且对各个领域的发展、产业的革命带来了无限的生机。纳米科学技术是一门多学科交叉的、基础研究和应用开发紧密联系的高新科学技术。它包括纳米科学、纳米电子学、纳米力学、纳米物理学、和纳米测量学等若干领域[1]。既然“纳米技术”包含如此丰富的科学内涵，又给人们提高了广阔的创新空间，那么“纳米”和“纳米科技”到底是什么呢？它的发展趋势如何呢？

§ 1.1 纳米材料的基本概念、性质和发展趋势

“纳米”概念是 1959 年末，物理学家、诺贝尔物理学奖获得者理查德·费曼在物理年会上提出的。他在题为“*There is plenty of room at the bottom*”的演讲[2]中提出，人类能够用宏观的机器制造比其体积更小的机器，而这更小的机器可以制作更小的机器，这样一步步达到分子尺度，逐渐缩小生产装置，以至最后直接按照人们的意愿排列原子，制造产品。他预言，化学将变成根据人们的意愿逐个准确地放置原子的技术问题，这是最早具有现代纳米概念的思想。到二十世纪 80-90 年代，出现了表征纳米尺度的一些重要工具——扫描隧道显微镜（STM）和原子力显微镜（AFM），为我们揭示一个可见的原子、分子世界提供了直接的工具。1990 年 7 月，在美国巴尔的摩召开了国际首届纳米科学技术会议（Nano-ST），各国科学家对纳米技术的发展进行了讨论和展望。它标志着纳米科技已经成为 21 世纪科技产业革命的重要内容之一。

纳米是一个长度单位，1 纳米是一米的十亿分之一（ $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ ）。“纳米科技”是研究纳米尺度范畴内对原子、分子等进行操纵和加工的科学技术。纳米技术的发展为新材料的开发开拓了一条全新的途径，并注入了新的活力，必将推

动信息、能源、环境、生物、农业、国防等领域的技术创新，成为继工业革命以来三次主导技术引发的产业革命之后的第四次浪潮的基础。它们的出现标志着人类改造自然的能力已延伸到原子、分子水平，标志着人类科学技术已经进入了一个新的时代[3]。

纳米材料和纳米技术是纳米科技领域最富有活力，研究内涵非常丰富的学科分支。广义地，纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本结构单元构成的材料，按照维数纳米材料的基本结构单元可以分为三类：（i）零维，指三维空间尺度均在纳米尺度，如原子团簇等；（ii）一维，指在三维空间中有两维处于纳米尺度，如纳米线，纳米管，纳米棒等；（iii）二维，指在三维空间中有一维在纳米尺度，如超薄膜、多层膜等。因为这些单元往往具有量子性质，所以对零维、一维和二维的基本单元分别又有量子点、量子线和量子阱之称。

1961 年，日本的久保（Kubo）及其合作者在研究金属微粒时提出了著名的久保理论，即金属微粒小到一定尺寸时会具有独特的量子限域现象。这“小的尺寸”便是我们现在通常所定义的纳米尺寸。在纳米尺度下，物质中电子的波性以及原子之间的相互作用将受到尺度大小的影响。在这个尺度上，物质会出现完全不同与宏观材料的性质，例如，熔点、磁性、电学性质、光学性质和力学性质等都会发生变化[4-8]。例如：与大块材料相比，SiC 的纳米材料与大块材料相比吸收光谱存在“蓝移”现象，而氧化镍的纳米材料与金属材料相比，吸收光谱存在“红移”现象[9]。为什么同一种物质在进入纳米尺度后，性质会与宏观材料不一样呢？这主要是因为纳米材料具有传统材料所不具备的许多特殊性能：

（1）小尺寸效应。固态物质在形态为大尺寸时，其熔点是固定的。当物质的尺寸进入纳米尺度后，颗粒的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导体的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时，颗粒周期性的边界条件将被破坏，非晶态纳米颗粒表面层附近原子密度减小，声、光、电磁、热力学等物质特性呈显著变化[10]。

（2）表面效应。表面效应是指纳米粒子表面原子与总原子数之比随粒径的变小而急剧增大后引起性质上的变化。研究表明，固体表面原子与内部原子所处的环境不同，前者的周围缺少相邻的原子，有许多悬空键，具有不饱和性质，易

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库